

양극산화공정을 이용한 반사방지 성형용 나노 마스터 개발

신홍규⁺, 박용민⁺, 서영호⁺⁺, 김병희*
(논문접수일 2009. 11. 13, 심사완료일 2009. 12. 03)

Fabrication of Nano Master with Anti-reflective Surface Using Aluminum Anodizing Process

H. Shin⁺, Y. Park⁺, Y. Seo⁺⁺, B. Kim*

Abstract

A simple method for the fabrication of porous nano-master for the anti-reflection effect on the transparent substrates is presented. In the conventional fabrication methods for antireflective surface, coating method using materials with low refractive index has usually been used. However, it is required to have a high cost and long processing time for mass production. In this paper, we developed a porous nano-master with anti-reflective surface for the molding stamper of the injection mold, hot embossing and UV imprinting by using the aluminum anodizing process. Through two-step anodizing and etching processes, a porous nano-master with anti-reflective surface was fabricated at the large area. Pattern size Pore diameter and inter-pore distance are about 130nm and 200nm, respectively. In order to replicate anti-reflective structure, hot embossing process was performed by varying the processing parameters such as temperature, pressure and embossing time etc. Finally, antireflective surface can be successfully obtained after etching process to remove selectively silicon layer of AAO master.

Key Words : Nano master(나노마스터), Antireflection(반사방지), Aluminum anodizing(알루미늄 양극산화), Hot embossing(핫엠보싱), Nano pillar(나노필라)

1. 서론

양극산화공정은 알루미늄 표면에 산화층을 첨가하여 알루

미늄 자체의 부식을 방지함과 동시에 표면광택 및 착색에 용이하여, 20세기 초부터 주요 산업분야에 다양하게 사용되고 있는 일반적인 공정이다⁽¹⁾. 1990년 초, Masuda 등에 의해

* 교신저자, 강원대학교 기계메카트로닉스공학부 (kbh@kangwon.ac.kr)

주소: 200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1

+ 강원대학교 기계메카트로닉스공학과

++ 강원대학교 기계메카트로닉스공학부

나노 포어를 생성할 수 있는 양극산화공정이 개발되면서⁽²⁾, 지난 십여 년간 알루미늄 양극산화공정을 이용하여 탄소 나노 튜브(CNT), 나노 와이어(Nano wires) 및 나노 닷 (Nano dots) 등과 같은 나노 구조물의 제작을 위한 틀(Template)로 사용되고 있으며, 그 밖에 나노 마스크나 몰드로 사용되어 반도체 식각공정이나 성형을 통하여 다양한 나노 구조물을 제작하는 연구가 활발히 진행되고 있다⁽³⁻⁷⁾.

특히, 성형공정을 위한 몰드 스탬퍼(Stamper)로 사용할 경우, 기존 규칙적인 나노 패턴을 위해 사용되던 전자빔 리소그래피(E-beam lithography)나 실리콘을 이용한 반도체 식각 공정에 비하여 적은 예산과 시간으로 나노 구조물을 쉽게 구현할 수 있다⁽⁸⁾.

알루미늄 양극산화 공정을 이용하여 제작된 나노 포어(Pore)의 크기(Pore diameter; D_p)와 포어와 포어의 간격(Interpore distance; D_m) 및 포어를 구성하는 포어 벽(Pore wall)의 두께는 전압, 전해액의 종류와 농도에 의해 결정된다. 특히, 양극산화 공정 시, 알루미늄에 공급되는 전압의 크기가 증가됨에 따라 포어의 크기가 결정된다⁽⁹⁾. 또한, 온도 및 공정 시간은 알루미늄 산화막의 두께를 결정하며, 오랜 시간 저전압(40~60V)으로 양극산화공정을 수행할 경우, 100nm이하의 규칙적인 포어를 생성할 수 있다.

본 연구에서는 기존 양극산화공정에서 일반적으로 사용되는 30 μ m이상의 알루미늄 박판 대신에 실리콘 상에 1 μ m의 두께로 알루미늄이 증착된 재료를 사용하여 양극산화공정을 수행하였다. 양극산화공정과 예칭공정을 통하여, 반사방지를 위한 성형용 나노 마스터를 제작하였다. 제작된 나노 마스터는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; HITACHI)과 EDX(Energy Dispersive X-ray microanalysis)로 표면 특성 및 성분을 확인하였으며, 반사방지효과를 검증하기 위하여 핫 엠보싱 공정의 나노 스탬퍼로 사용하여 PMMA 상에 나노 구조물을 전사하였다. 나노 구조물이 전사된 PMMA는 스펙트로미터(UV-2450 spectrometer, SHIMAZU)로 투과율을 측정하여 반사방지 나노 마스터로서의 응용 타당성을 검증하였다.

2. 나노 마스터 제작

기존 양극산화공정은 주로 공정에 사용되는 30 μ m이상의 알루미늄 박판을 사용하기 때문에 표면 거칠기 향상과 더불어 표면상의 오염된 부분의 제거를 위하여 전해연마 공정을 수행한다. 하지만 광학적 응용을 위해 요구되는 20nm이하의 표면 거칠기에는 도달하지 못하며, 알루미늄 재료를 절단

하면서 발생하는 잔류 마이크로 스크래치는 전해연마공정으로 제거하기 어렵다.

반사방지(Anti-reflection)와 같은 광학적으로 응용하기 위한 나노 마스터 제작을 위해서 본 연구에서는 실리콘 상에 1 μ m의 두께로 증착된 알루미늄을 사용하였다. 알루미늄 증착은 스퍼터링(RF magnetron sputtering) 공정에 의해 제작되었기 때문에, 입자가 고른 박막을 사용함에 따라 광학적 표면 거칠기를 확보할 수 있었을 뿐 만 아니라, 양극산화공정에서 전해연마 공정을 배제되어 공정시간을 단축하였다.

하지만, 1 μ m 두께의 알루미늄 박막을 양극산화공정의 재료로 사용하였기 때문에, 양극산화공정 시 박막 두께의 한계가 존재한다. 산화막(Al_2O_3)을 두껍게 생성할 수 없을 뿐 만 아니라, 수 분 내로 양극산화공정을 완료해야 한다. 따라서, 알루미늄 산화막의 성장률을 줄이기 위하여, 전해액의 농도 및 온도를 감소시켰으며, 공정시간 또한 수 분 내로 줄였다.

Fig. 1은 양극산화공정에 사용된 장치에 대한 개요도이다. 앞서 언급한 바와 같이, 1 μ m 두께의 알루미늄 박막을 사용하였으며, 대전극(Counter-electrode)으로는 백금(Pt)을 사용하였다. 자체 제작된 전해조에서 양극산화 및 식각공정을 수행하였으며, 전원 공급기, 쿨링 플레이트(Cooling plate), 온도센서 등으로 구성된다. 또한, 알루미늄 박막에 직접적으로 온도를 전달하는 방법으로 온도를 제어하였다.

Fig. 2는 나노 마스터의 제작을 위한 양극산화공정 순서이다. 실리콘 상에 증착된 1 μ m 두께의 알루미늄 박막(Fig. 2(a))을 사용하여, 0 $^{\circ}$ C의 0.04M 수산(Oxalic acid) 전해액 조건하에서 120V의 전압으로 1분 동안 1차 양극산화공정을 수행하였다(Fig. 2(b)). 양극산화공정의 자가 정렬 특성에 의해 생성

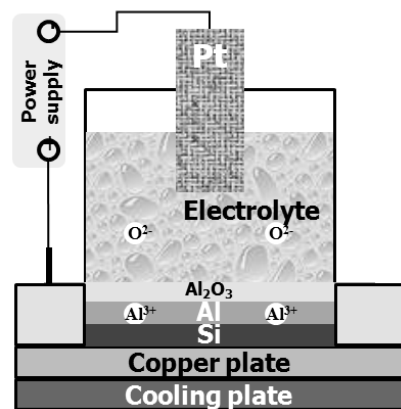


Fig. 1 Schematic diagram of anodizing system

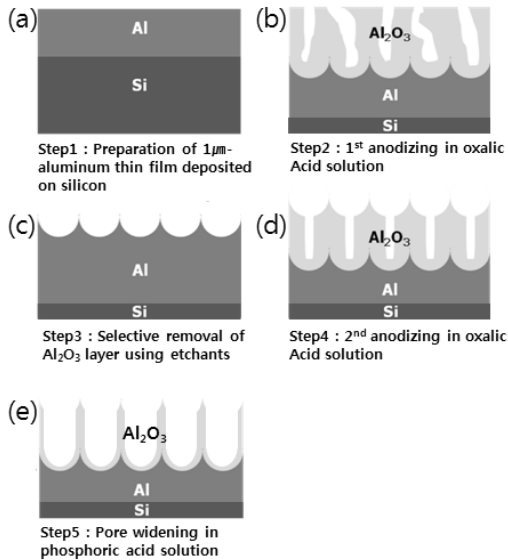


Fig. 2 Anodizing procedure for the fabrication of a porous nano master

된 나노 포어는 알루미늄과 산화막의 경계층에서 균일하며, 산화막의 표면에서는 포어가 발생하지 않거나 균일도가 저하되기 때문에 알루미늄 산화막을 선택적으로 제거해야한다. 알루미늄 산화막의 선택적인 제거하기 위하여, 크롬산(1.8wt%)과 인산(6wt%) 혼합액을 사용하여 65°C에서 1시간 동안 담가져 표면에 생성된 알루미늄(Al_2O_3)를 제거하였다(Fig. 2(c)). 알루미늄 산화막이 제거되면 알루미늄 표면에 균일한 음각의 반구형 나노 패턴(Hemispherical nano patterns)이 생성된다. 제작된 반구형 나노 패턴 상에 1차 양극산화공정과 동일한 조건으로 2차 양극산화공정을 수행하여 균일한 나노 포어를 생성하였다 (Fig. 2(d)). 다양한 크기를 갖는 나노 포어를 제작하기 위하여 30°C의 0.1M 인산(Phosphoric acid) 용액 하에서 40분 동안 포어 와이드닝(Pore widening) 공정을 수행하여 반사방지용 나노 마스터를 제작하였다(Fig. 2(e)).

Fig. 3은 양극산화공정에 따라 생성된 나노 패턴에 대한 FE-SEM 사진이다. 1차 양극산화공정에 의해 생성된 알루미늄 산화막의 표면은 Fig. 3(a)같이, 불균일한 패턴 구조를 가질 뿐 만 아니라, 포어의 크기 또한 수 nm로 생성되었다. 알루미늄 산화막을 제거한 반구형의 나노 패턴은 Fig. 3(b)과 같이 나타났다. 생성된 음각의 반구형 나노 패턴의 크기는 약 $238 \pm 20\text{nm}$ 이다. 2차 양극산화공정에 의해 생성된 포어의 크기는 약 $51 \pm 8\text{nm}$ 이며, 포어 간격은 반구형 나노 패턴

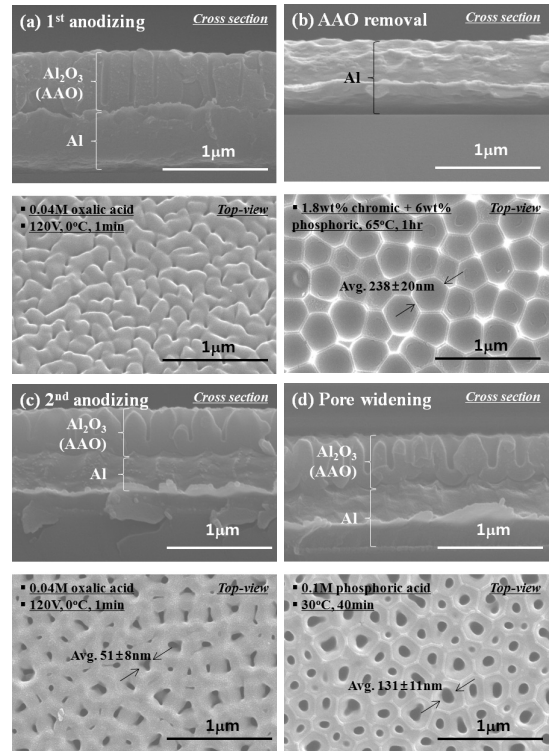


Fig. 3 FE-SEM images of nano-pattern surface with respect to anodizing procedure of Fig. 2(b-e)

의 크기와 동일한 약 $238 \pm 20\text{nm}$ 이다 (Fig. 3(c)). 이는 나노 포어의 최대 크기(D_{max})는 일차 양극산화공정에 의해 생성된 포어 간격에 지배됨을 알 수 있다. Fig. 3(d)은 40분 동안 포어 와이드닝 공정을 수행한 결과이며, 포어의 크기는 약 $131 \pm 11\text{nm}$ 이며, 포어 간격은 반구형 나노 패턴의 크기와 동일하였다.

3. 핫 엠보싱을 이용한 폴리머 복제

본 연구에서는 앞서 언급한 양극산화공정에 의해 제작된 반사방지용 나노 마스터의 광학적 검증을 위하여, Fig 3(d)와 같은 나노 마스터를 핫 엠보싱 공정의 몰드 스탬프로 이용하였다.

핫 엠보싱(Hot embossing) 공정은 10nm 이하의 분해능을 가지며 재현성도 뛰어나고, 재료처리량이 크며, 매우 경제적인 공정이다⁽¹⁰⁾. 이 공정은 폴리머를 유리전이온도(T_g) 이상으로 가열하여 몰드를 형성한 후, 이를 압축하여 폴리머

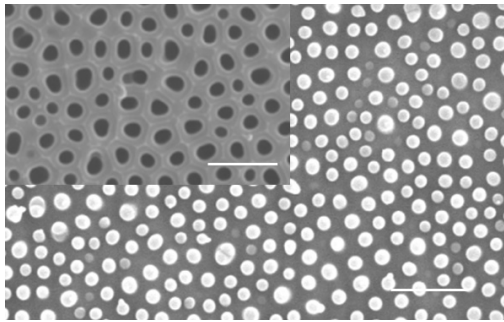


Fig. 4 FE-SEM images of PMMA surface replicated by hot embossing and porous nano master [left-top side] fabricated by pore widening for 40min(scalebar; 500nm)

를 변형시키는 방법으로 마스터와 열가소성 폴리머와의 열적·기계적 물성의 차이를 이용한다.

반사방지 나노 패턴의 성형을 위해 사용된 핫 엠보싱 시스템은 압력 조절을 위한 공압기, 온도 조절을 위한 가열블록과 기타 온도센서로 구성되어있다. 나노 패턴은 온도 변화에 따라 패턴의 전사성이 변화하기 때문에 온도의 정확한 설정이 중요하다. 정밀한 온도 보상을 위하여 열화상 카메라를 이용하여 사용된 몰드 스탬프와 가열 블럭 간의 온도를 측정 및 보상하였다.

나노 패턴의 전사를 위해 사용된 폴리머는 유리전이 온도 104℃의 PMMA를 사용하였다. 핫 엠보싱 공정 조건으로는 압력(12.5MPa), 109℃의 온도에서 2분간 성형한 후, 90℃에서 이형하여 최종적인 폴리머 마스터를 제작하였다.

Fig. 4는 핫 엠보싱에 의해 전사된 나노 패턴의 FE-SEM 사진이다. 양각의 반구형 나노 필라(Nano-pillar) 구조물이 성형되었으며, Fig. 3(d)과 유사한 크기로 전사됨을 확인할 수 있다.

핫 엠보싱에 의해 전사된 반사 방지면은 스펙트럼미터를 이용하여 빛의 투과율을 측정하였다. Fig. 5와 같이, 나노 패턴이 없는 PMMA의 경우, 투과율(T)은 파장이 약 90.5%로 측정되었다. 이론적인 투과·반사의 관계식($T+R=1$)과 측정된 빛의 투과율을 이용하여 반사율을 구할 수 있으나, 약 1~3%는 측정환경에 따른 광 손실이 발생한다.

약 130nm의 나노 패턴이 성형된 PMMA의 경우, 빛의 투과율은 패턴이 없는 PMMA와 비교하여 약 93.3%로 증가하였으며, 400~750nm의 가시광 영역에서 빛의 투과율을 일정하게 유지하였다. 이는 투과된 빛의 파장대 이하의 크기(λ

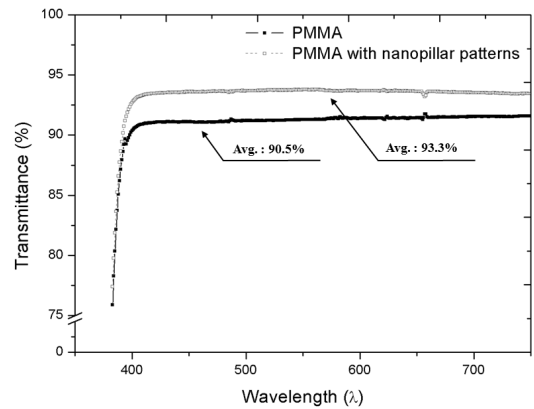


Fig. 5 Transmittance curves of pure PMMA and PMMA with nano-pillar patterns

/2)를 갖는 주기적인 나노 구조물은 넓은 파장대에서 반사율을 감소시킬 수 있다고 이론과 일치한다⁽¹¹⁾. 패턴이 없는 PMMA와 비교하여 약 3%의 투과율이 향상됨을 확인할 수 있다.

간단한 광학적인 분석을 바탕으로, 양극산화공정에 의해 제작된 반사방지용 나노 마스터가 핫 엠보싱이나 사출성형과 같은 성형기의 몰드 스탬프로 사용되어, 적은 비용으로 단 시간에 반사 방지면을 구현할 수 있음을 검증하였다.

4. 결론

본 연구에서는 양극산화공정과 식각 공정을 통하여, 반사방지용 나노 마스터를 제작하였다. 제작된 나노 마스터의 포어의 크기는 $131\pm 11\text{nm}$ 이며, 포어 간격은 약 $238\pm 20\text{nm}$ 이다. 제작된 나노 마스터의 광학적 평가를 위한 검증으로, 핫 엠보싱 공정에서 몰드 스탬프로 사용하여 온도, 압력, 시간 등에 따른 조건하에서 PMMA 상에 성형 시험을 수행하였다. 성형된 PMMA는 간단한 반사·투과율 측정을 통하여 나노 패턴의 유무에 따른 반사방지효과를 검증하였다.

후 기

본 연구는 강원대학교 연구년 지원과제 “AAO기술을 이용한 Anti Reflection 성형용 나노 마스터 개발”의 지원을 받아 수행하여, 이에 강원대학교에 감사드립니다. 또한, 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신

인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

- (1) Lee, W., Ji, R., Gösele, U., and Nielsch, K., 2006, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization," *Nature Materials*, Vol. 5, pp. 741~747.
- (2) Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., and Asoh, H., 1997, "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina," *Applied Physics Letters*, Vol. 71, No. 19, pp. 2770~2772.
- (3) Jung, S. and Lee, J., 1999, "Highly ordered two-dimensional carbon nanotube array," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 2047~2049.
- (4) Lei, Y. and Chim, W., 2005, "Shape and size control of regularly arrayed nanodots fabricated using ultrathin alumina masks," *Chemistry Materials*, Vol. 17, pp. 508~585.
- (5) Shingubara, S., Okino, O., Sayama, Y., Sakaue, H., and Takahagi, T., 1997, "Ordered two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 36, pp. 7791~7795.
- (6) Yuan, J., He, F., Sun, D., and Xia, X., 2004, "A simple method for preparation of through-hole porous anodic alumina membrane," *Chemistry Materials*, Vol. 16, pp. 1841~1844.
- (7) Bao, J., Tie, C., Xu, Z., Zhou, Q., Shen, D., and Ma, Q., 2001, "Template synthesis of an array of nickel nanotubes and its magnetic behavior," *Advanced Materials*, Vol. 13, pp. 1631~1633.
- (8) Shin, H., Kwon, J., Seo, Y., and Kim, B., 2008, "Development of 3d micro-nano hybrid patterns using anodized aluminum and micro-indentation," *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 6438~6443.
- (9) Li, A., Müller, F., Bimer, A., Nielsch, K. and Gösele, U., 1998, "Hexagonal pore arrays with a 50-420nm interpore distance formed by self organization in anodic alumina," *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, pp. 6023~6026.
- (10) Kim, J. and Shin, K., 2007, "Development of a Hot-embossing process using ceramic glass molds for polymer micro structures," *Transactions of the Korean Society of Machine Tool Engineers*, Vol. 16, No. 6, pp. 168~174.
- (11) Koo, H., Yi, D., Yoo, S., and Kim, D., 2004, "A snowman-like array of colloidal dimmers for antireflective surfaces," *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 3, pp. 274~277.